

УДК 389. 089. 68: 546.791.022

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ – ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

В.М.Голик, В.А.Калашников, Б.Г.Джаваев, И.Э.Хренова, О.В.Елистратов, Ю.М.Кежутин, С.Л.Иванов
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
czl@ueip.ru

В статье содержатся информационные материалы о разработанной в Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината системе стандартных образцов изотопного состава урана (СОИСУ). Дается представление об особенностях методики изготовления и аттестации СОИСУ. Производится сравнение системы СОИСУ с зарубежными аналогами.

Приведены также данные о недавно разработанных стандартных образцах химического состава урана, аттестованных по содержанию различных примесей, в том числе радиоактивных: технеция-99, плутония-239 и нептуния-237.

Наиболее точные масс-спектрометрические измерения изотопного состава урана могут быть выполнены относительным методом с применением стандартных образцов (СО). Стандартные образцы использовались с самого начала регулярных масс-спектрометрических анализов на УЭХК в 1949 г. (тогда они готовились путем многократных измерений пробы). Но первые разработки методики "оксидного смешивания" для приготовления стандартных образцов изотопного состава урана (СОИСУ) в современном понимании были начаты на УЭХК только в 1965 г. (В.И.Казаков, Г.И.Казакова). Тогда же была разработана потенциометрическая методика для определения содержания урана в закиси-окси урана с высокой точностью. Прецизионные аттестационные измерения гексафторида урана выполнялись на разработанном на УЭХК масс-

спектрометре высокого разрешения "Гранд", который был введен в эксплуатацию в 1966 г.

В 1969 г. были завершены работы по созданию единой системы "первичных" и "опорных" стандартных образцов изотопного состава урана в диапазоне концентраций урана-235 от 0,2 до 90,0 %. Были изготовлены первые "опорные" СО для других предприятий Министерства. При изготовлении "первичных" стандартных образцов использовались высокочистые опорные "моноизотопы": уран-238 (99,9999 %) и уран-235 (99,99 %), специально полученные для этой цели на УЭХК в опытном цехе газовых центрифуг.

С 1977 по 1990 г.г. УЭХК выполнял функции отраслевой головной организации, а с 1990 г. является базовой организацией по СОИСУ в Министерстве атомной энергии РФ. В ЦЗЛ комбината создано специализированное подразделение,

осуществляющее разработку, изготовление, метрологическое и информационное обеспечение, а также поставку СОИСУ.

В 1999 г. ЦЗЛ УЭХК совместно с УНИИМ (г. Екатеринбург) завершили процесс оформления изготавливаемых на УЭХК СОИСУ как государственных (ГСО). В марте 1999 г. система СОИСУ, состоящая из 30 типов ГСО и включающая в себя 119 СО различных номиналов по урану-235, начиная с чистого урана-238 и кончая чистым ураном-235 внесена в государственный реестр под номерами ГСО 7516-1999 + ГСО 7545-1999. На них выданы сертификаты об утверждении типа государственных стандартных образцов под №№ 0049 + 0078.

В сентябре 2001 г. ГУ "Уральский центр стандартизации, метрологии и сертификации – УРАЛТЕСТ" выдал лицензию № 643 И, П на изготовление и продажу ГСО изотопного состава урана.

На двадцатом заседании межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации, проходившем с 30 октября по 2 ноября 2001 г. в г. Бишкек и г. Чолпон-Ата, ГСО изотоп-

ного состава урана признаны в качестве межгосударственных стандартных образцов (МСО), внесены в реестр МСО и допускаются к применению без ограничений в следующих государствах: Белоруссия, Казахстан, Киргизия, Молдавия, Таджикистан, Туркмения, Узбекистан, Украина. Большая заслуга в создании системы ГСО и МСО изотопного состава урана принадлежит В.И. Тихину, непосредственно руководившему этими работами в течение многих лет.

Принципиальная схема изготовления СОИСУ приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, схема основывается на двух "фундаментах" – наличии исходного гексафторида урана различного изотопного состава и высокочистых моноизотопов урана в форме закиси-оксида урана. Из моноизотопов, являющихся уникальными материалами, гравиметрическими методами проводят приготовление так называемых "первичных" образцов сравнения, которые в дальнейшем используют для калибровки масс-спектрометров при аттестации СОИСУ. Сами СОИСУ готовят из технологического гексафторида урана различного обогащения.



Рис.1. Принципиальная схема изготовления СО

Реально выполняемая процедура изготовления СОИСУ значительно более сложная, основанная на тщательно спланированном внутрилабораторном эксперименте, в котором используется несколько газовых и твердофазных

масс-спектрометров, различные методики анализа, различные первичные образцы сравнения и т.д. Обязательным этапом аттестации является сверка изготавливаемых СОИСУ с уже существующими. Как следствие, процесс атте-

станции каждого СОИСУ продолжителен и длится несколько месяцев.

Аттестуемыми характеристиками СОИСУ являются: содержание урана-234, урана-235, урана-236, урана-238 и изотопное отношение урана-235 к урану-238 ("декада").

Тщательно спланированный процесс аттестации СОИСУ и использование современной аппаратуры позволяют получить показатели точности, не уступающие зарубежным СОИСУ. По охватываемому диапазону урана-235 система не имеет аналогов.

За рубежом общепризнанной является система СОИСУ, разработанная Национальным бюро стандартов США в 70-х годах, и впоследствии переданная в Нью-Брунswickскую национальную лабораторию (НБЛ) США. Американские СО поставляются только в форме закиси-оксида урана в количестве 1 г, и являются, главным образом,

первичными стандартами, используемыми уже на самом предприятии-заказчике для приготовления СО. Аналогичный подход при изготовлении СО применяется в европейском Институте эталонных материалов и измерений - IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), находящемся в г. Гиль (Бельгия).

Генеральная концепция УЭХК в изготовлении СОИСУ иная, заключающаяся в поставке заказчикам СОИСУ для их прямого использования. Для этого в ЦЗЛ УЭХК разработаны СОИСУ широкой номенклатуры, охватывающей все возможные запросы заказчиков, и поставляемые заказчиком в двух наиболее применяемых формах – гексафториде урана и закиси-оксида урана.

В табл. 1 представлены характеристики систем СОИСУ трех ведущих мировых производителей: России (УЭХК), США (НБЛ) и Европейского союза (Бельгия, IRMM).

Таблица 1

Сравнительные характеристики систем СОИСУ

Страна	Изготовитель	Форма вещества	Диапазон по U-235, % ат.	Количество типов СО		
				Всего	C ₂₃₅ < 5%	C ₂₃₅ > 5%
США	NBL	U ₃ O ₈	0,02 - 97,5	20	8	12
Бельгия	IRMM	UF ₆	0,16 - 4,17	12	12	-
		U ₃ O ₈	0,32 - 4,51	5	5	-
Россия	УЭХК	UF ₆ U ₃ O ₈	0,0001- 99,99999	120	73	47

В табл. 2 приведено сравнение характеристик точности некоторых СОИСУ данных производителей. Представленные данные свидетельствуют о том, что система СОИСУ, разработанная на УЭХК, не только не уступает зарубежным системам, но и даже несколько превосходит их как по

номенклатуре, так и по характеристикам точности СОИСУ. К тому же СОИСУ УЭХК значительно дешевле, и для их приобретения отечественному заказчику достаточно иметь лишь разрешение Госатомнадзора на работу с радиоактивными материалами.

Таблица 2

Аттестуемые характеристики СОИСУ различных производителей

Страна	Изготовитель	Индекс СО	Аттестуемые характеристики			
			C ₂₃₅ , % ат.	C ₂₃₄ , % ат.	C ₂₃₆ , % ат.	Δ C ₂₃₅ /C ₂₃₅ , %
США	NBL	UO20A	2,0262 ± 0,0011	0,01732 ± 0,00003	0,01179 ± 0,00007	0,054
Бельгия	IRMM	IRMM-171/194	1,9664 ± 0,0014	0,0174 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0001	0,071
Россия	УЭХК	ГСО	2,3297 ± 0,0009	0,0138 ± 0,0002	0,0017 ± 0,0001	0,038
		Первичный П-239	3,8400 ± 0,0005	0,020000 ± 0,000019	0,00316 ± 0,00001	0,013

Наличие системы СОИСУ мирового класса, полностью обеспечивающей потребности изотопного контроля, как товарной продукции комбината, так и технологического процесса обогащения урана, в немалой степени способствуют вы-

сокому качеству урановой продукции, выпускаемой на УЭХК. СОИСУ успешно используются также для метрологической сертификации вновь разрабатываемой масс-спектрометрической аппаратуры.

Необходимо отметить, что в ЦЗЛ УЭХК были разработаны методы и аппаратура для изготовления других типов стандартных образцов – СО химического состава гексафторида урана. Данные СО изготавливаются с помощью специального газосмесительного стенда на основе “чистого” гексафторида урана, отобранного из отвалных потоков разделительных каскадов, молярная доля примесей в которых не превышает $1 \cdot 10^{-6}\%$. Процедура приготовления СО заключается в добавлении к ГФУ определенного количества газообразных веществ: гексафторидов вольфрама и молибдена, тетрафторида кремния, оксифторидов хрома и фосфора, трифторида бора и др. Молярная доля примесей в СО может составлять от 1 % до $10^{-4}\%$. Суммарная относительная погрешность приготовления примесей не превышает 5-7 %.

В мае 2001 г. данные стандартные образцы внесены в государственный реестр под номером 79-11-2001, и на них выдан сертификат №1710 об утверждении типа ГСО как государственных стандартных образцов состава гексафторида урана.

В 2002 г. в ЦЗЛ УЭХК при участии специалистов кафедры физико-химических методов анализа физико-технического факультета УГТУ-УПИ разработаны комплекты не имеющих ана-

логов в России и за рубежом государственных стандартных образцов состава урановых материалов, аттестованных по содержанию радиоактивных примесей: технеция-99, плутония-239 и нептуния-237. Образцы, аттестованные по содержанию Тс-99, выпущены в форме фторида уранила, аттестованные по содержанию Pu-239 и Np-237 – в форме закиси-оксида урана. Материал ГСО получен по криохимической технологии, обеспечивающей высокую степень однородности распределения примесей в материале основы и предполагающей последовательное выполнение следующих основных операций:

- смешивание основы ГСО и нормируемой примеси в форме растворов;
- криохимическое гранулирование материала;
- сублимационная сушка криогранул;
- пирогидролитическая конверсия фторида уранила в форму закиси-оксида урана.

Содержание Тс-99 в ГСО составляет от 0,2 до 10 нг/г U, содержание Pu-239 и Np-237 от 0,005 до 0,15 Бк/г U. Относительная погрешность ГСО не превышает 3-5 %.

Характеристики и технологическая схема получения материала синтезированных стандартных образцов приведены соответственно на рис.2 и в табл. 3.

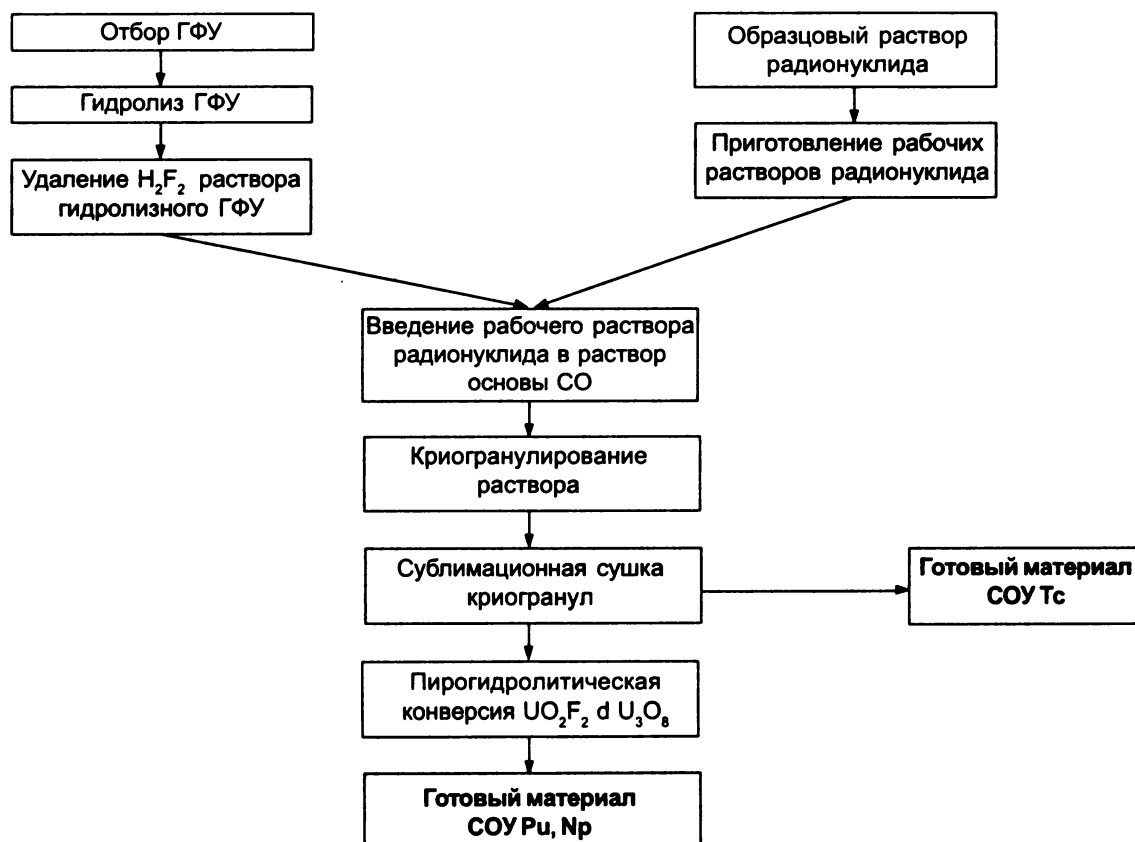


Рис.2. Технологическая схема синтеза материала ГСО

Таблица 3

Характеристики ГСО состава урановых материалов, аттестованных по содержанию
Тс-99, Np-237, Pu-239

Регистрационный номер ГСО	Аттестуемая примесь	Матрица ГСО	Номер экземпляра	Аттестованное значение	Погрешность аттестованного значения
ГСО 8182-2002	Pu-239	U ₃ O ₈	COY Pu-1	0,00468 Бк/г U	2,9 %
			COY Pu-2	0,0216 Бк/г U	2,1 %
			COY Pu-3	0,153 Бк/г U	2,0 %
ГСО8180-2002	Тс-99	UO ₂ F ₂	COY Тс-1	0,232 нг/ г U	5,4 %
			COY Тс-2	1,17 нг/ г U	3,4 %
			COY Тс-3	9,8 нг/ г U	3,3 %
ГСО8181-2002	Np-237	U ₃ O ₈	COY Np-1	0,00630 Бк/г U	±0,00019 Бк/г U
			COY Np-2	0,0185 Бк/г U	±0,0003 Бк/г U
			COY Np-3	0,0776 Бк/г U	±0,0013 Бк/г U

* * * * *

MS METROLOGICAL PROVISION – STATE URANIUM ISOTOPIC AND IMPURITY CONTENT STANDARDS

V.M.Golik, V.A.Kalashnikov, B.G.Dzhavayev, I.E.Khrenova, O.V.Yelistratov, Yu.M.Kezhutin, S.L.Ivanov

The paper contains information on System of Uranium Isotopic Standards, developed at the Analytical Center of Ural Electrochemical Integrated Plant (UEIP). Production and certification procedure is depicted. Uranium Isotopic Standards are compared with similar ones developed abroad.

The data concerning newly developed Uranium Isotopic Standards is cited, as this SRM was lately certified for various impurities measurements, including radioactive Tc 99, Pu 239 and Np 237.